

Japanese Patent Laid-open Publication No. HEI 7-216152 A

Publication date: August 15, 1995

Applicant: MITSUI PETROCHEM IND LTD

Title: CONTAINER MADE FROM CYCLOOLEFINIC RESIN COMPOSITION

5

[Scope of Claims for Patent]

[Claim 1] A container formed from a cyclic olefinic resin composition consisting of:

[A] 100 parts by weight of at least one kind of cyclic
10 olefinic resin selected from the group consisting of [A-1], [A-2], [A-3] and [A-4] below,

[B] 0.01 to 2.0 parts by weight of an UV absorber, and

[C] 0.01 to 2.0 parts by weight of a hindered amine-based stabilizer,

15 [A-1] an ethylene/cyclic olefin random copolymer obtained by copolymerizing ethylene with a cyclic olefin represented by the following formula [I] or [II]:

[Formula I]

20

wherein n is 0 or 1, m is 0 or a positive integer, q is 0 or 1, R^1 to R^{18} and R^a and R^b independently represent a hydrogen atom, a halogen atom, or an optionally halogen-substituted hydrocarbon group, and R^{15} to R^{18} may be bound
25 to each other to form a monocycle or a polycycle whereupon the monocycle or polycycle may have a double bond, or R^{15} and R^{16} , or R^{17} and R^{18} , may be combined to form an alkylidene group,

30 [Formula II]

wherein p and q each represent 0 or a positive integer, m and n each represent 0, 1 or 2, R¹ to R¹⁹ independently represent a hydrogen atom, a halogen atom, an optionally halogen-substituted hydrocarbon group, or an alkoxy group, a carbon atom to which R⁹ or R¹⁰ is bound and a carbon atom to which R¹³ is bound or a carbon atom to which R¹¹ is bound may be bound to each other directly or via a C1 to C3 alkylene group, and when n=m=0, R¹⁵ and R¹², or R¹⁵ and R¹⁹, may be bound to each other to form a monocyclic or polycyclic aromatic ring,

[A-2] a ring-opened polymer or copolymer of the cyclic olefin represented by the formula [I] or [II] above,

[A-3] a hydride of the above ring-opened polymer or copolymer [A-2], and

[A-4] a graft-modified product of the above-mentioned [A-1], [A-2] or [A-3].

[Claim 2] The container formed from a cyclic olefinic resin composition according to claim 1, wherein the cyclic olefinic resin [A] is an ethylene/cyclic olefin random copolymer [A-1] obtained by copolymerizing ethylene with the cyclic olefin represented by the formula [I].

[Claim 3] The container formed from a cyclic olefinic resin composition according to claim 2, wherein in the cyclic olefin represented by the formula [I], n is 0, and m is 0, 1 or 2.

[Claim 4] The container formed from a cyclic olefinic resin composition according to claim 2 or 3, wherein the cyclic olefin represented by the formula [I] is tetracyclo[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-dodecene.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Technical Field of the Invention]

The present invention relates to a container formed from a cyclic olefinic resin composition and excellent in moisture resistance, weatherability (light-resistance), and ultraviolet screening properties.

5

[0095] These can also be used as a mixture of two or more thereof.

[C] Hindered amine-based stabilizer

10 The hindered amine-based stabilizer [C] used in the present invention includes the following compounds.

[0096] Examples include bis(2,2',6,6'-tetramethyl-4-piperidyl) sebacate, dimethyl succinate/1-(2-hydroxyethyl)-4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl pyridine polycondensate, 15 poly[[6-(1,1,3,3-tetramethylbutyl) imino-1,3,5-triazine-2,4-diyl] [(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl) imino] hexamethylene [(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl) imino], tetrakis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butane tetracarboxylate, 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl benzoate, 20 bis-(1,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)-2-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2-n-butyl malonate, bis-(N-methyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl) sebacate, 1,1'-(1,2-ethanediyl)bis(3,3,5,5-tetramethyl piperazinone), (mixed 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl/tridecyl)-1,2,3,4-butane 25 tetracarboxylate, (mixed 1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl/tridecyl)-1,2,3,4-butane tetracarboxylate, mixed {2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl/ $\beta,\beta,\beta',\beta'$ -tetramethyl-3,9-[2,4,8,10-tetraoxaspiro(5,5)undecane] diethyl}-1,2,3,4-butane tetracarboxylate, mixed {1,2,2,6,6-pentamethyl-4- 30 piperidyl/ $\beta,\beta,\beta',\beta'$ -tetramethyl-3,9-[2,4,8,10-tetraoxaspiro(5,5)undecane] diethyl}-1,2,3,4-butane tetracarboxylate, N,N'-bis(3-aminopropyl) ethylene diamine-2,4-bis[N-butyl-N-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)

amino]-6-chloro-1,3,5-triazine condensate, poly[6-N-
 morphoryl-1,3,5-triazine-2,4-diyl] [(2,2,6,6-tetramethyl-4-
 piperidyl) imino] hexamethylene [(2,2,6,6-tetramethyl-4-
 piperidyl) imide], N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-
 5 piperidyl) hexamethylene diamine/1,2-dibromoethane
 condensate, and [N-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-2-
 methyl-2-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl) imino]
 propionamide.
 [0097] Preferable among those described above are
 10 bis(2,2',6,6'-tetramethyl-4-piperidyl) sebacate, dimethyl
 succinate/1-(2-hydroxyethyl)-4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl
 pyridine polycondensate, poly[6-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)
 imino-1,3,5-triazine-2,4-diyl] [(2,2,6,6-tetramethyl-4-
 piperidyl) imino] hexamethylene [(2,2,6,6-tetramethyl-4-
 15 piperidyl) imino], tetrakis(2,2,6,6-tetramethyl-4-
 piperidyl)-1,2,3,4-butane tetracarboxylate, bis-(1,2,6,6-
 pentamethyl-4-piperidyl)-2-(3,5-di-tert-butyl-4-
 hydroxybenzyl)-2-n-butyl malonate, 1,1'-(1,2-
 ethanediyl)bis(3,3,5,5-tetramethyl piperazinone), (mixed
 20 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl/tridecyl)-1,2,3,4-butane
 tetracarboxylate, (mixed 1,2,2,6,6-pentamethyl-4-
 piperidyl/tridecyl)-1,2,3,4-butane tetracarboxylate, mixed
 {2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl/ $\beta,\beta,\beta',\beta'$ -tetramethyl-3,9-
 [2,4,8,10-tetraoxaspiro(5,5)undecane] diethyl}-1,2,3,4-
 25 butane tetracarboxylate, mixed {1,2,2,6,6-pentamethyl-4-
 piperidyl/ $\beta,\beta,\beta',\beta'$ -tetramethyl-3,9-[2,4,8,10-
 tetraoxaspiro(5,5)undecane] diethyl}-1,2,3,4-butane
 tetracarboxylate, N,N'-bis(3-aminopropyl) ethylene diamine-
 2,4-bis[N-butyl-N-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)
 30 amino]-6-chloro-1,3,5-triazine condensate, poly[6-N-
 morphoryl-1,3,5-triazine-2,4-diyl] [(2,2,6,6-tetramethyl-4-
 piperidyl) imino] hexamethylene [(2,2,6,6-tetramethyl-4-
 piperidyl) imino], N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-

piperidyl) hexamethylene diamine/1,2-dibromoethane
condensate, and [N-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-2-
methyl-2-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl) imino]
propionamide, among which bis(2,2',6,6'-tetramethyl-4-
5 piperidyl) sebacate is particularly preferably used.

[0115] Insofar as the object of the invention is not
hindered, the cyclic olefinic resin composition may further
10 contain any other arbitrary components such as an additive,
an antioxidant, a crosslinking agent, a crosslinking
assistant, a heat stabilizer, an antistatic agent, a slip
agent, an anti-blocking agent, an anti-fogging agent, a
lubricant, a dye, a pigment, a mineral oil-based softening
15 agent, petroleum resin, wax, a filler, etc.

[0116] Specific examples of such arbitrary components
include phenol-based antioxidants such as
tetrakis[methylene-3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)
propionate] methane, β -(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)
20 propionic acid alkyl ester, 2,2'-oxamide bis[ethyl-3-(3,5-
di-t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate, etc., aliphatic
metal salts such as zinc stearate, calcium stearate,
calcium 1,2-hydroxy stearate, etc., and polyhydric alcohol
aliphatic esters such as glycerin monostearate, glycerin
25 distearate, pentaerythritol monostearate, pentaerythritol
distearate, pentaerythritol tristearate, etc.

[0126] the present invention is explained in more detail
with reference to Examples; however, the invention is not
30 limited thereto.

[0127] In the Examples below, a test specimen was prepared
from the following cyclic olefinic resin composition by an
injection molding method usually used in producing a

container, and the test specimen was measured for its various physical properties.

[0128] [Evaluation Method]

(i) Softening temperature (TMA)

5 The softening temperature was determined by measuring the thermal deformation of a sheet of 1 mm in thickness by Thermal Mechanical Analyzer (TMA) manufactured by DuPont. A quartz needle was placed on the sheet and then loaded with 49 g loading, and the sheet was heated at a rate of 10 5°C/min., and the temperature at which the needle penetrated the sheet by a distance of 0.635 mm was determined as TMA.

(ii) Glass transition temperature (T_g)

Determined at a heating rate of 10°C min. with DSC-20 15 manufactured by Seiko Instruments Inc.

(iii) Bending test

Determined in accordance with ASTM D790.

[0129] An injection test specimen having a thickness of 1/8 inch was tested at a crosshead speed of 20 mm/min., at 23°C 20 to determine bending modulus and bending strength.

(iv) Color difference (ΔE)

Determined in accordance with JIS Z8730 1968.

[0130]

[Example 1] 100 parts by weight of the cyclic olefinic 25 resin [A-1] below as the component [A], 0.1 part by weight of 2-(2'-hydroxy-3'-t-butyl-5'-methylphenyl)-5-chlorobenzotriazole as the component [B], and 0.1 part by weight of bis(2,2',6,6'-tetramethyl-4-piperidine) sebacate as the component [C] were introduced into a twin screw 30 extruder (44 mm ϕ) and melt-kneaded at 230°C to give pellets.

[0131] From the resulting pellets, a test specimen of 127 mm \times 12.7 mm \times 2 mm t was prepared by an injection molding

machine (IS-55EPN, manufactured by Toshiba Machine Co., Ltd.).

Cyclic olefinic resin [A-1]

An ethylene/tetracyclo[4.4.0.1^{2.5},1^{7.10}]-3-dodecene

5 (hereinafter abbreviated as TCD-3) random copolymer;

Ethylene content = 75 mol%,

MFR (260°C, 2160 g) = 39 g/10 min.

Intrinsic viscosity [η] (in decalin at 135°C) = 0.60dl/g

Softening temperature (TMA) = 90°C, glass transition

10 temperature (Tg) = 80°C.

[0132] This test was set in Sunshine Weather-O-Meter and examined for its weatherability under the conditions of a light irradiation time of 102 minutes and a water-shower time of 18 minutes.

15 [0133] The determined color difference and bending strength of the test specimen after the weatherability test are shown in Table 1.

[0134]

[Example 2] A test specimen was prepared and examined for
20 its weatherability in the same manner as in the Example 1 except that 2-hydroxy-4-n-octoxy benzophenone was used as the component [B]. The results are shown in Table 1.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-216152

(43) 公開日 平成7年(1995)8月15日

| (51) Int.Cl. ⁸ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|------|--------|-----|--------|
| C 0 8 L 23/08 | KEG | | | |
| C 0 8 K 5/00 | | | | |
| 5/17 | KEV | | | |
| C 0 8 L 23/24 | LCZ | | | |
| 45/00 | LKB | | | |

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 35 頁) 最終頁に続く

| | | | |
|-----------|----------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願平6-13571 | (71) 出願人 | 000005887 三井石油化学工業株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 |
| (22) 出願日 | 平成6年(1994)2月7日 | (72) 発明者 | 広 瀬 敏 行 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内 |
| | | (72) 発明者 | 西 島 茂 俊 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内 |
| | | (72) 発明者 | 山 本 陽 造 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内 |
| | | (74) 代理人 | 弁理士 鈴木 俊一郎 |

(54) 【発明の名称】 環状オレフィン系樹脂組成物製容器

(57) 【要約】

【目的】 本発明は、環状オレフィン系樹脂組成物から形成され、長期間保存しても容器自体が着色したり機械的強度が低下したりすることがなく、しかも内容物を長期間にわたって保存しうるような防湿性、耐候（光）性、紫外線遮蔽性に優れた容器を提供する。

【構成】 【A】 下記の群から選ばれる少なくとも1種の環状オレフィン系樹脂100重量部；

【A-1】 エチレンと特定の環状オレフィンとのランダム共重合体、【A-2】 環状オレフィンの開環重合体または共重合体、【A-3】 【A-2】 の水素化物および【A-4】 【A-1】、【A-2】 または【A-3】 のグラフト変性物、および特定量の【B】 紫外線吸収剤と【C】 ヒンダードアミン系化合物とからなる環状オレフィン系樹脂組成物から形成された容器；

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 [A] 下記 [A-1]、[A-2]、[A-3] および [A-4] からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の環状オレフィン系樹脂； 100 重量部と、

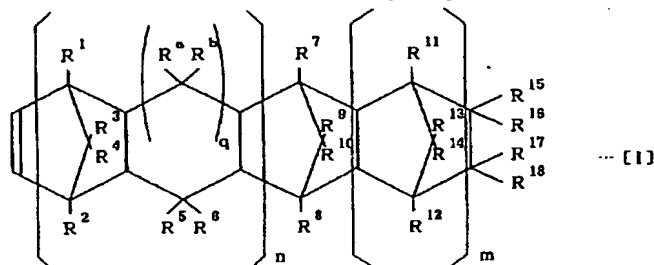
[B] 紫外線吸収剤； 0.01～2.0 重量部と、

[C] ヒンダードアミン系安定剤； 0.01～2.0 重量部と、

* 量部とからなる環状オレフィン系樹脂組成物から形成された容器；

[A-1] エチレンと下記式 [I] または [II] で表される環状オレフィンとを共重合させて得られるエチレン・環状オレフィンランダム共重合体；

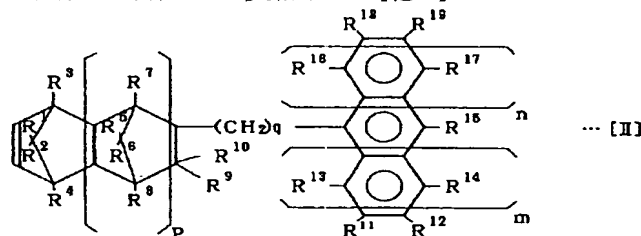
【化 1】



(式 [I] 中、n は 0 または 1 であり、m は 0 または正の整数であり、q は 0 または 1 であり、R¹～R¹⁸ ならびに R^a および R^b は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子またはハロゲンで置換されていてもよい炭化水素基であり、R¹⁵～R¹⁸ は互いに結合して単環または多環※ 20

※を形成していてもよく、かつ該単環または多環は二重結合を有していてもよく、また R¹⁵ と R¹⁶ とで、または R¹⁷ と R¹⁸ とでアルキリデン基を形成していてもよい。)

【化 2】



(式 [II] 中、p および q は 0 または正の整数であり、m および n は 0、1 または 2 であり、R¹～R¹⁹ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ハロゲンで置換されていてもよい炭化水素基またはアルコキシ基であり、R⁹ または R¹⁰ が結合している炭素原子と、R¹³ が結合している炭素原子または R¹¹ が結合している炭素原子とは直接あるいは炭素数 1～3 のアルキレン基を介して結合していてもよく、また n=m=0 のとき R¹⁵ と R¹² または R¹⁵ と R¹⁹ とは互いに結合して単環または多環の芳香族環を形成していてもよい。)

[A-2] 上記式 [I] または [II] で表される環状オレフィンの開環重合体または共重合体、

[A-3] 上記 [A-2] 開環重合体または共重合体の水素化物、および

[A-4] 上記 [A-1]、[A-2] または [A-3] のグラフト変性物。

【請求項 2】 前記の [A] 環状オレフィン系樹脂が、エチレンと上記式 [I] で表される環状オレフィンとを共重合させて得られるエチレン・環状オレフィンランダム共重合体 [A-1] であることを特徴とする請求項 1 に記載の環状オレフィン系樹脂組成物から形成された容器。

【請求項 3】 上記式 [I] で表される環状オレフィンに

おいて、n は 0 であり、m は 0、1 または 2 であることを特徴とする請求項 2 に記載の環状オレフィン系樹脂組成物から形成された容器。

【請求項 4】 上記式 [I] で表される環状オレフィンが、テトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3- ドセンであることを特徴とする請求項 2 または 3 に記載の環状オレフィン系樹脂組成物から形成された容器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】 本発明は、環状オレフィン系樹脂組成物から形成され、防湿性、耐候（光）性、紫外線遮蔽性に優れた容器に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】 エチレン、プロピレンなどの α-オレフィンを重合させて得られるポリオレフィンは、従来から耐薬品性および耐溶剤性に優れた樹脂として広く利用されているが、透明性、耐熱性、剛性については十分であるとはいえないことがある。このためポリオレフィンに造核剤を添加したり、熔融状態にあるポリオレフィンを徐冷したりして結晶化度を上げることによりポリオレフィンの透明性、耐熱性、剛性を改善しているが、このような方法によって透明性、耐熱性、剛性が十分に

改善されたポリオレフィンが得られているとは言えない。

【0003】ところで上記のような従来のポリオレフィンに対して、エチレンと嵩高なオレフィンとを反応させて得られる共重合体は、耐熱性などの諸特性に優れていることが報告されている（例えば米国特許第 883,372号明細書、特開昭46-14910号公報参照）。

【0004】本出願人も、このような嵩高なオレフィンから得られるポリオレフィンについて研究し、エチレンと特定の嵩高な環状オレフィンとから透明性、耐熱性、剛性に優れたエチレンと環状オレフィンとの共重合体を得て既に出願を行っている（特開昭 60-168708号、同 61-120816号、同 61-115912号、同61-115916 号、同 61-271308号、同 61-272216号、同 62-252406号、同 62-252407号公報参照）。

【0005】そしてこのように透明性、耐熱性、剛性に優れたエチレン／環状オレフィン共重合体などの環状オレフィン系樹脂から容器を形成することも知られているが、このような容器では、長期間保存すると容器自体が着色したり、機械的強度が低下したり、あるいは内容物

が変質してしまうことがあった。

【0006】本発明者らは、このような問題点を解決すべく鋭意研究したところ、環状オレフィン系樹脂は紫外線によって劣化することがあるとともに、紫外線などを十分に透過し、この紫外線によって内容物

が変質してしまうことを見出した。

【0007】本発明者らは、上記のような知見に基づい

*てさらに研究したところ、環状オレフィン系樹脂と紫外線吸収剤とヒンダードアミン系安定剤とからなる環状オレフィン系樹脂組成物からなる容器は、長期間保存しても容器自体が着色したり、機械的強度が低下したりすることがなく、しかも内容物を長期間わたって安定に保存しうることを見出して本発明を完成するに至った。

【0008】

【発明の目的】本発明は、上記のような従来技術に鑑みてなされたものであり、環状オレフィン系樹脂組成物から形成され、防湿性（水蒸気バリア性）、耐候（光）性、紫外線遮蔽性に優れ、長期間保存しても容器自体が着色したり機械的強度が低下したりすることがなく、しかも内容物を長期間わたって安定に保存しうような容器を提供することを目的としている。

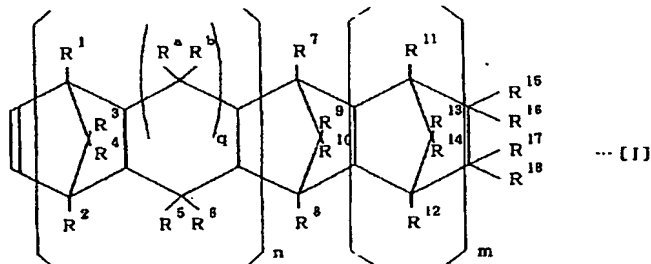
【0009】

【発明の概要】本発明に係る容器は、[A] 下記 [A-1]、[A-2]、[A-3] および [A-4] からなる群から選ばれる少なくとも1種の環状オレフィン系樹脂；100重量部と、[B] 紫外線吸収剤；0.01～2.0重量部と、[C] ヒンダードアミン系安定剤；0.01～2.0重量部とからなる環状オレフィン系樹脂組成物から形成されていることを特徴としている。

【0010】[A-1] エチレンと下記式 [I] または [I'] で表される環状オレフィンとを共重合させて得られるエチレン・環状オレフィンランダム共重合体；

【0011】

【化3】

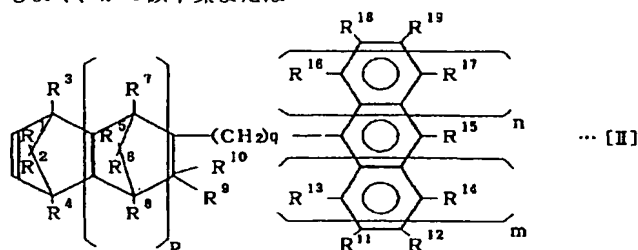


【0012】（式 [I] 中、nは0または1であり、mは0または正の整数であり、qは0または1であり、R¹～R¹⁸ならびにR^aおよびR^bは、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子またはハロゲンで置換されていてもよい炭化水素基であり、R¹⁵～R¹⁸は互いに結合して単環または多環を形成していてもよく、かつ該単環または

多環は二重結合を有していてもよく、またR¹⁵とR¹⁶とで、またはR¹⁷とR¹⁸とでアルキリデン基を形成していてもよい。）

【0013】

【化4】



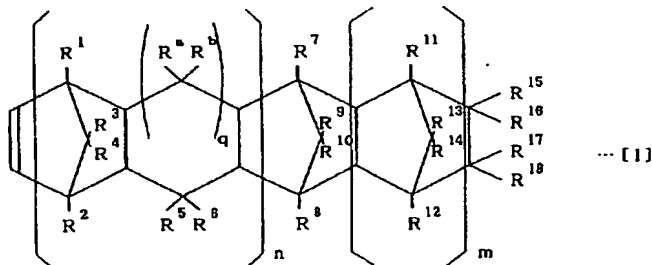
【0014】(式[11]中、pおよびqは0または正の整数であり、mおよびnは0、1または2であり、 $R^1 \sim R^{10}$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ハロゲンで置換されているもよい炭化水素基またはアルコキシ基であり、 R^9 または R^{10} が結合している炭素原子と、 R^{13} が結合している炭素原子または R^{11} が結合している炭素原子とは直接あるいは炭素数1~3のアルキレン基を介して結合していてもよく、またn=m=0のとき R^{15} と R^{12} または R^{15} と R^{19} とは互いに結合して単環または多環の芳香族環を形成していてもよい。)、[A-2]上記式[1]または[11]で表される環状オレフィンの開環重合体または共重合体、[A-3]上記[A-2]開環重合体または共重合体の水素化物、および[A-4]上記[A-1]、[A-2]または[A-3]のグラフト変性物。

【0015】上記のような[A]環状オレフィン系樹脂と、特定量の[B]紫外線吸収剤と[C]ヒンダードアミン系安定剤とからなる環状オレフィン系樹脂組成物から形成される本発明に係る容器は、防湿性(水蒸気バリア性)、耐候(光)性、紫外線遮蔽性に優れており、長期間保存しても容器自体が着色したり機械的強度が低下したりすることがなく、しかも内容物を長期間にわたって保存しうる。

【0016】本発明では、上記のような[A]環状オレフィン系樹脂として、[A-1]エチレンと環状オレフィンとの共重合体のうちでもエチレンと式[1]で表される環状オレフィンとを共重合させて得られるエチレン・環状オレフィンランダム共重合体が好ましく、さらにこの式[1]において、nは0であり、mは0、1または2であることが好ましく、特にこの式[1]で表される環状オレフィンがテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセンであることが好ましい。

【0017】

【発明の具体的説明】本発明に係る容器は、環状オレフィン系樹脂組成物を容器形状に賦形することにより形成*



【0024】上記式[1]中、nは0または1であり、mは0または正の整数であり、qは0または1である。なおqが1の場合には、 R^a および R^b は、それぞれ独立に、下記の原子または炭化水素基であり、qが0の場合には、それぞれの結合手が結合して5員環を形成する。

【0025】 $R^1 \sim R^{18}$ ならびに R^a および R^b は、そ

*される。

【0018】まず本発明に係る容器を形成する環状オレフィン系樹脂組成物について説明する。この環状オレフィン系樹脂組成物は、[A]環状オレフィン系樹脂と、特定量の[B]紫外線吸収剤と[C]ヒンダードアミン系安定剤とからなる。

【0019】[A]環状オレフィン系樹脂

本発明で用いられる環状オレフィン系樹脂[A]は、

[A-1]エチレンと下記式[1]または[11]で表される環状オレフィンとのランダム共重合体、[A-2]下記式[1]または[11]で表される環状オレフィンの開環重合体または共重合体、[A-3]上記[A-2]開環重合体または共重合体の水素化物および[A-4]上記[A-1]、[A-2]または[A-3]のグラフト変性物からなる群から選ばれる少なくとも1種である。

【0020】本発明で用いられる環状オレフィン系樹脂[A]は、サーマル・メカニカルアナライザーで測定した軟化温度(TMA)が、60℃以上好ましくは70℃以上であり、ガラス転移点(Tg)は、50℃以上好ましくは60℃以上であることが望ましい。

【0021】本発明で用いられる環状オレフィン系樹脂[A]は、X線回折法によって測定される結晶化度が、0~20%好ましくは0~2%であることが望ましい。また環状オレフィン系樹脂[A]は、135℃のデカリン中で測定される極限粘度[η]が、通常0.05~1.0dl/g好ましくは0.3~2.0dl/gさらに好ましくは0.4~1.2dl/gであることが望ましい。

【0022】ここでまず本発明で用いられる環状オレフィン系樹脂[A]を形成する環状オレフィンについて説明する。

環状オレフィン

【0023】

【化5】

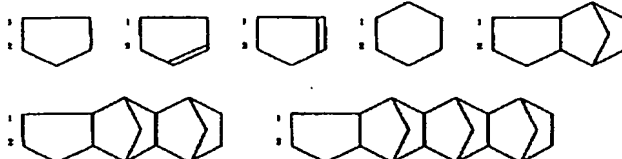
れぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子または炭化水素基である。ここでハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子である。

【0026】また炭化水素基としては、それぞれ独立に、通常炭素原子数1~20のアルキル基、炭素原子数3~15のシクロアルキル基、芳香族炭化水素基が挙げられる。より具体的には、アルキル基としては、メチル

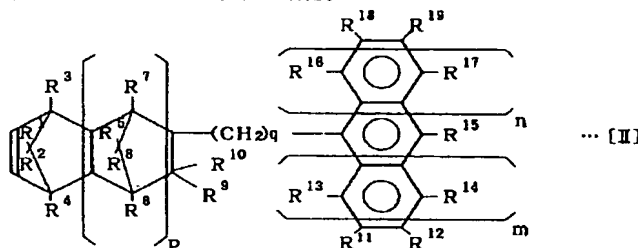
7

基、-エチル基、プロピル基、イソプロピル基、アミル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基およびオクタデシル基が挙げられ、シクロアルキル基としては、シクロヘキシル基が挙げられ、芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ナフチル基などが挙げられる。

【0027】これらの炭化水素基は、ハロゲン原子で置換されていてもよい。さらに上記式【1】において、 R^{15} と R^{16} とが、 R^{17} と R^{18} とが、 R^{15} と R^{17} とが、 R^{16} と*



【0029】なお上記例示において、1または2の番号を賦した炭素原子は、式【1】においてそれぞれ R^{15} (R^{16}) または R^{17} (R^{18}) が結合している炭素原子を表す。また R^{15} と R^{16} とで、または R^{17} と R^{18} とでアルキリデン基を形成していてもよい。このようなアルキリデン基は、通常は炭素原子数2～20のアルキリデン※20



【0031】式【11】中、pおよびqは0または正の整数であり、mおよびnは0、1または2である。また R^{11} ～ R^{19} は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基またはアルコキシ基である。

【0032】ハロゲン原子は、上記式【1】におけるハロゲン原子と同じ意味である。また炭化水素基としては、それぞれ独立に炭素原子数1～20のアルキル基、炭素原子数1～20のハロゲン化アルキル基、炭素原子数3～15のシクロアルキル基または芳香族炭化水素基が挙げられる。より具体的には、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、アミル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基およびオクタデシル基が挙げられ、シクロアルキル基としては、シクロヘキシル基が挙げられ、芳香族炭化水素基としては、アリール基およびアラルキル基、具体的には、フェニル基、トリル基、ナフチル基、ベンジル基およびフェニルエチル基などが挙げられる。

【0033】アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基およびプロポキシ基などを挙げることができる。これらの炭化水素基およびアルコキシ基は、フッ素原

8

*と R^{18} とが、 R^{15} と R^{18} とが、あるいは R^{16} と R^{17} とがそれぞれ結合して（互いに共同して）、単環または多環を形成していてもよく、しかもこのようにして形成された単環または多環は二重結合を有していてもよい。ここで形成される単環または多環を具体的に下記に例示する。

【0028】

【化6】

※基であり、このようなアルキリデン基の具体的な例としては、エチリデン基、プロピリデン基およびイソプロピリデン基を挙げることができる。

【0030】

【化7】

子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子で置換されていてもよい。

【0034】ここで、 R^9 および R^{10} が結合している炭素原子と、 R^{13} が結合している炭素原子または R^{11} が結合している炭素原子とは、直接あるいは炭素原子数1～3のアルキレン基を介して結合していてもよい。すなわち上記二個の炭素原子がアルキレン基を介して結合している場合には、 R^9 および R^{13} で表される基が、または R^{10} および R^{11} で表される基が互いに共同して、メチレン基($-\text{CH}_2-$)、エチレン基($-\text{CH}_2\text{CH}_2-$)またはプロピレン基($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$)のうちのいずれかのアルキレン基を形成している。

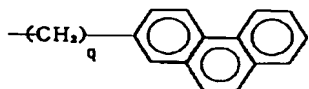
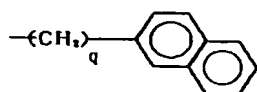
【0035】さらに、 $n=m=0$ のとき、 R^{15} と R^{12} または R^{15} と R^{18} とは互いに結合して単環または多環の芳香族環を形成していてもよい。この場合の単環または多環の芳香族環として、たとえば下記のような $n=m=0$ のとき R^{15} と R^{12} がさらに芳香族環を形成している基が挙げられる。

【0036】

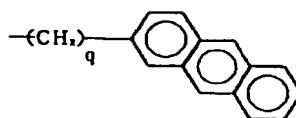
【化8】

(6)

9



10



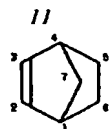
【0037】ここで、qは式[11]におけるqと同じ意味である。上記のような式[1]または[11]で表される環状オレフィンとしては、具体的には、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン誘導体、テトラシクロ [4. 4. 0. 12. 5. 17. 10] -3- ドデセン誘導体、ヘキサシクロ [6. 6. 1. 13. 6. 110. 13. 02. 7. 09. 14] -4-ヘプタデセン誘導体、オクタシクロ [8. 8. 0. 12. 9. 14. 7. 111. 18. 113. 16. 03. 8. 012. 17] -5-ドコセン誘導体、ペンタシクロ [6. 6. 1. 13. 6. 02. 7. 09. 14] -4-ヘキサデセン誘導体、ヘプタシクロ-5-エイコセン誘導体、ヘプタシクロ-5-ヘンエイコセン誘導体、トリシクロ [4. 3. 0. 12. 5] -3-デセン誘導体、トリシクロ [4. 3. 0. 12. 5] -3-ウンデセン誘導体、ペンタシクロ [6. 5. 1. 13. 6. 02. 7. 09. 13] -4-ペンタデセン誘導体、ペンタシクロペンタデカジエン誘導体、ペンタシクロ [7. 4. 0. 12. 5. 19. 12. 08. 13] -3-ペンタデセン誘導体、ペンタシクロ [8. 7. 0. 1. 3. 6. 110. 17. 112. 15. 0

2. 7. 011. 16] -4-エイコセン誘導体、ノナシクロ [10. 9. 1. 14. 7. 113. 20. 115. 18. 03. 8. 02. 10. 012. 21. 014. 19] -5-ペンタコセン誘導体、ペンタシクロ [8. 4. 0. 12. 3. 19. 12. 08. 13] -3-ヘキサデセン誘導体、ペンタシクロ [8. 8. 0. 14. 7. 111. 18. 113. 16. 03. 8. 012. 17] -5-ヘンエイコセン誘導体、ノナシクロ [10. 10. 1. 15. 8. 114. 21. 116. 19. 02. 11. 04. 9. 013. 22. 015. 20] -5-ヘキサコセン誘導体、1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン誘導体、1,4-メタノ-1,4,4a,5,10,10a-ヘキサヒドロアントラセン誘導体、シクロペンタジエン-アセナフチレン付加物などが挙げることができる。

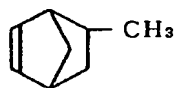
【0038】以下に上記のような式[1]または[11]で表される環状オレフィンのより具体的な例を示す。

【0039】

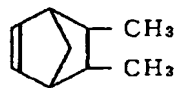
【化9】



ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン
(=ノルボルネン)



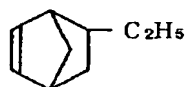
5-メチルビシクロ
[2. 2. 1] ヘプト-2-エン



5, 6-ジメチルビシクロ
[2. 2. 1] ヘプト-2-エン



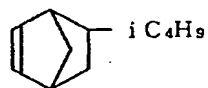
1-メチルビシクロ
[2. 2. 1] ヘプト-2-エン



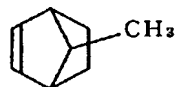
5-エチルビシクロ
[2. 2. 1] ヘプト-2-エン



5-n-ブチルビシクロ
[2. 2. 1] ヘプト-2-エン



5-イソブチルビシクロ
[2. 2. 1] ヘプト-2-エン



7-メチルビシクロ
[2. 2. 1] ヘプト-2-エン

などのビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン誘導体；

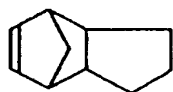
【0040】

【化10】

(8)

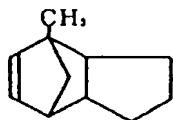
特開平7-216152

13



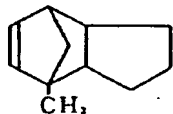
トリシクロ

[4.3.0.1^{2,5}]-3-デセン



2-メチルトリシクロ

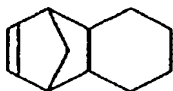
[4.3.0.1^{2,5}]-3-デセン



5-メチルトリシクロ

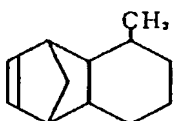
[4.3.0.1^{2,5}]-3-デセン

などのトリシクロ [4.3.0.1^{2,5}]-3-デセン誘導体；



トリシクロ

[4.4.0.1^{2,6}]-3-ウンデセン



10-メチルトリシクロ

[4.4.0.1^{2,6}]-3-ウンデセン

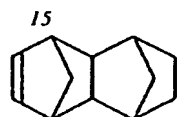
などのトリシクロ [4.4.0.1^{2,6}]-3-ウンデセン誘導体；

【0041】

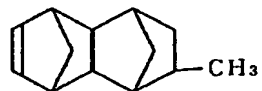
【化11】

(9)

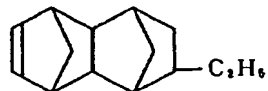
特開平 7-216152



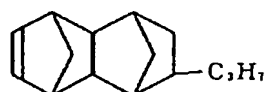
16
テトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]
-3-ドデセン



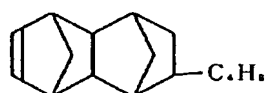
8-メチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン



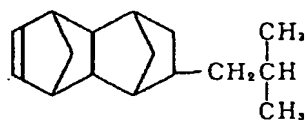
8-エチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン



8-プロピルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン



8-ブチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン



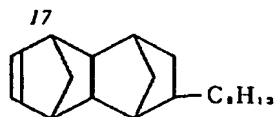
8-イソブチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン

【0042】

【化12】

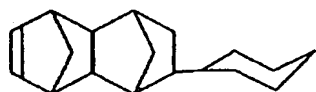
(10)

特開平7-216152



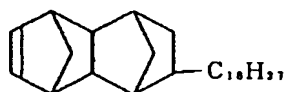
8-ヘキシルテトラシクロ

[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



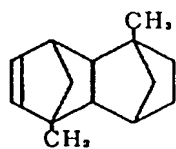
8-シクロヘキシルテトラシクロ

[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



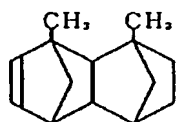
8-ステアリルテトラシクロ

[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



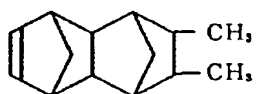
5,10-ジメチルテトラシクロ

[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



2,10-ジメチルテトラシクロ

[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



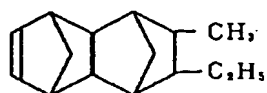
8,9-ジメチルテトラシクロ

[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン

【0043】

【化13】

19



(11)

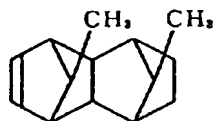
特開平7-216152

20

8-エチル-9-メチルテトラシクロ

[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]

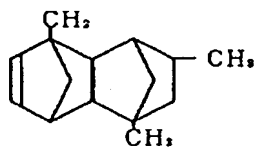
-3-ドデセン



1,1,12-ジメチルテトラシクロ

[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]

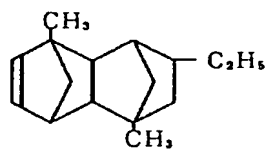
-3-ドデセン



2,7,9-トリメチルテトラシクロ

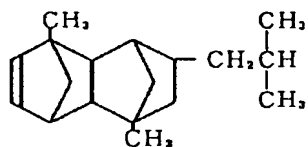
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]

-3-ドデセン



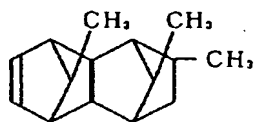
2,7-ジメチル-9-エチル

テトラシクロ

[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン

9-イソブチル-2,7-ジメチル

テトラシクロ

[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン

9,11,12-トリメチルテトラシクロ

[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]

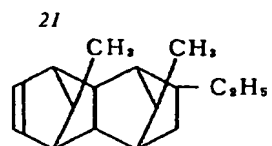
-3-ドデセン

【0044】

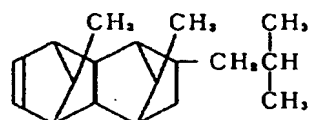
【化14】

(12)

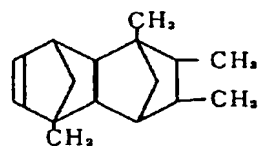
特開平 7-216152



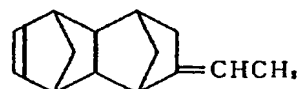
22
9-エチル-11,12-ジメチルテトラ
シクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]
-3-ドデセン



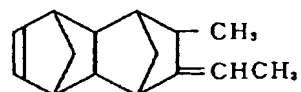
9-イソブチル-11,12-
ジメチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン



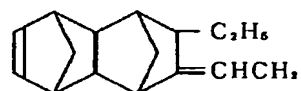
5,8,9,10-テトラメチル
テトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン



8-エチリデンテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]
-3-ドデセン



8-エチリデン-9-メチルテトラ
シクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]
-3-ドデセン



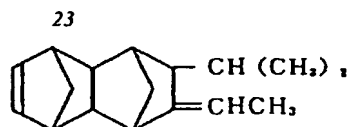
8-エチリデン-9-エチルテトラ
シクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]
-3-ドデセン

【0045】

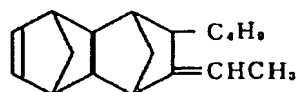
【化15】

(13)

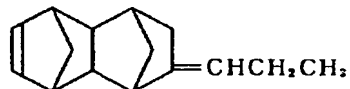
特開平7-216152



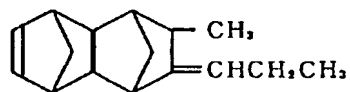
24
8-エチリデン-9-イソプロピルテトラ
シクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]
-3-ドデセン .



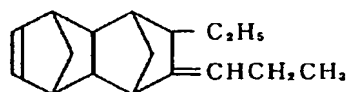
8-エチリデン-9-ブチルテトラ
シクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]
-3-ドデセン



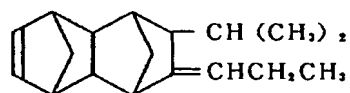
8-n-プロピリデンテトラシクロ
シクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]
-3-ドデセン



8-n-プロピリデン
-9-メチルテトラシクロ
[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン



8-n-プロピリデン
-9-エチルテトラシクロ
[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン



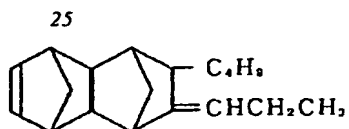
8-n-プロピリデン-9-イソプロピル
テトラシクロ
[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン

【0046】

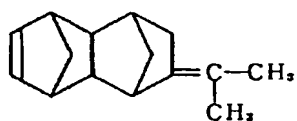
【化16】

(14)

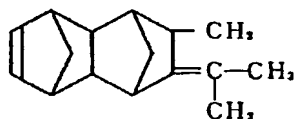
特開平 7-216152



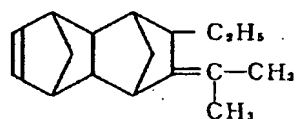
26
8-n-プロピリデン-9-ブチルテトラ
シクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]
-3-ドデセン



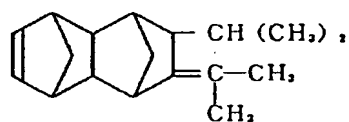
8-イソプロピリデンテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]
-3-ドデセン



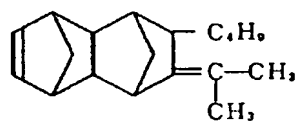
8-イソプロピリデン
-9-メチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン



8-イソプロピリデン
-9-エチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン



8-イソプロピリデン-9-イソプロピル
テトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン

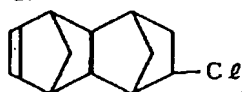


8-イソプロピリデン-9-ブチルテトラ
シクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]
-3-ドデセン

【0047】

【化17】

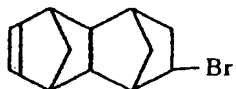
27



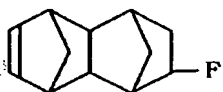
8-クロロテトラシクロ

[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン

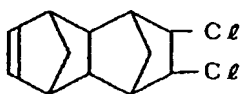
28



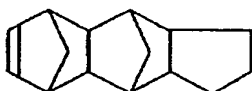
8-ブロモテトラシクロ

[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン

8-フルオロテトラシクロ

[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン

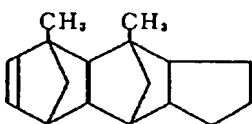
8,9-ジクロロテトラシクロ

[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセンなどのテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン誘導体；

ペンタシクロ

[6.5.1.1^{2,5}.0^{2,7}.0^{8,13}]

-4-ペンタデセン



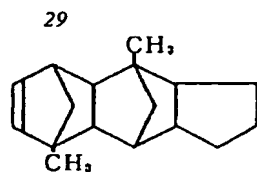
1,3-ジメチルペンタシクロ

[6.5.1.1^{2,5}.0^{2,7}.0^{8,13}]

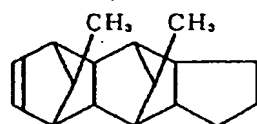
-4-ペンタデセン

【0048】

【化18】

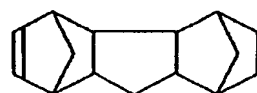


1,6-ジメチルペンタシクロ
[6.5.1.1^{2,6}.0^{2,7}.0^{8,13}]
-4-ペンタデセン

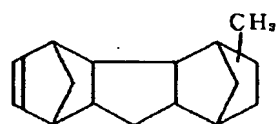


1,15-ジメチルペンタシクロ
[6.5.1.1^{2,6}.0^{2,7}.0^{8,13}]
-4-ペンタデセン

などのペンタシクロ [6.5.1.1^{2,6}.0^{2,7}.0^{8,13}] -4-ペンタデセン誘導体；

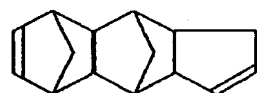


ペンタシクロ
[7.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}]
-3-ペンタデセン



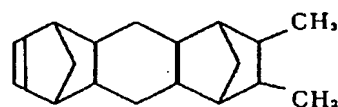
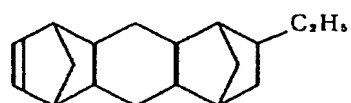
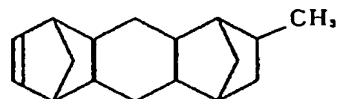
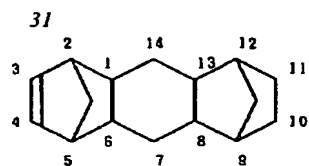
メチル置換ペンタシクロ
[7.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}]
-3-ペンタデセン

などのペンタシクロ [7.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}] -3-ペンタデセン誘導体；



ペンタシクロ
[6.5.1.1^{2,6}.0^{2,7}.0^{8,13}]
-4,10-ペンタデカジエン

などのペンタシクロペンタデカジエン化合物；



ペンタシクロ

[8. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{9,12}. 0^{3,13}]

-3-ヘキサデセン

11-メチルペンタシクロ

[8. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{9,12}. 0^{3,13}]

-3-ヘキサデセン

11-エチルペンタシクロ

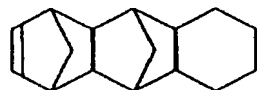
[8. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{9,12}. 0^{3,13}]

-3-ヘキサデセン

10,11-ジメチルペンタシクロ

[8. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{9,12}. 0^{3,13}]

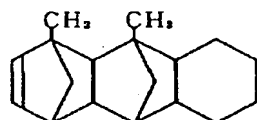
-3-ヘキサデセン

などのペンタシクロ [8. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{9,12}. 0^{3,13}] -3-ヘキサデセン誘導体:

ペンタシクロ

[6. 6. 1. 1^{2,5}. 0^{3,7}. 0^{9,14}]

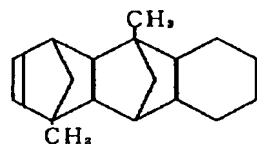
-4-ヘキサデセン



1,3-ジメチルペンタシクロ

[6. 6. 1. 1^{2,5}. 0^{3,7}. 0^{9,14}]

-4-ヘキサデセン



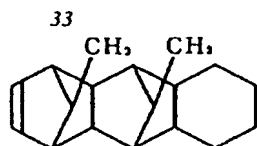
1,6-ジメチルペンタシクロ

[6. 6. 1. 1^{2,5}. 0^{3,7}. 0^{9,14}]

-4-ヘキサデセン

【0050】

【化20】

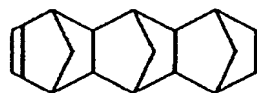


15,16-ジメチルペンタシクロ

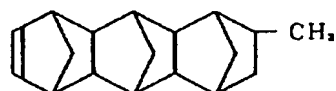
[6.6.1.1^{2,5}.0^{2,7}.0^{9,14}]

4-ヘキサデセン

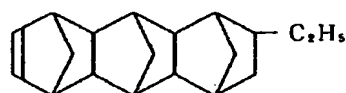
34

などのペンタシクロ [6.6.1.1^{2,5}.0^{2,7}.0^{9,14}] -4-ヘキサデセン誘導体:

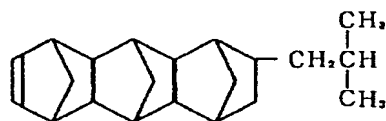
ヘキサシクロ

[6.6.1.1^{2,5}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}] -4-ヘプタデセン

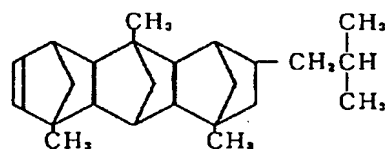
12-メチルヘキサシクロ

[6.6.1.1^{2,5}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}] -4-ヘプタデセン

12-エチルヘキサシクロ

[6.6.1.1^{2,5}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}] -4-ヘプタデセン

12-イソブチルヘキサシクロ

[6.6.1.1^{2,5}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}] -4-ヘプタデセン

1,6,10-トリメチル-12-

イソブチルヘキサシクロ [6.6.1.

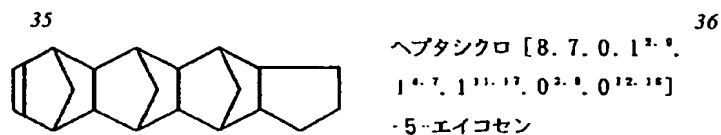
1^{2,5}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]

-4-ヘプタデセン

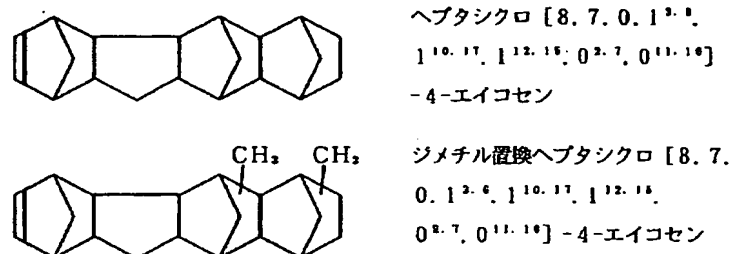
などのヘキサシクロ [6.6.1.1^{2,5}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}] -4-ヘプタデセン誘導体

【0051】

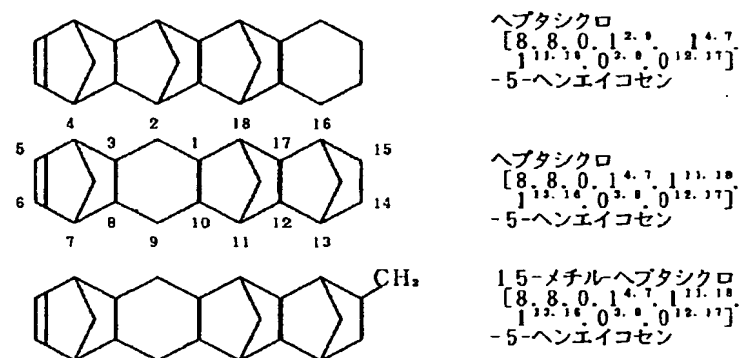
【化21】



などのヘプタシクロ-5-エイコセン誘導体:

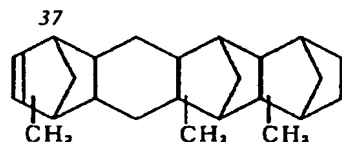


などのヘプタシクロ [8, 7, 0, 1^{2, 6}, 1^{10, 17}, 1^{12, 18}, 0^{3, 7}, 0^{11, 19}]
-4-エイコセン誘導体:



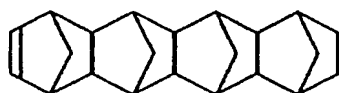
【0052】

30 【化22】

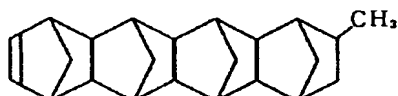


38
トリメチル置換ヘプタシクロ
[8.8.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,18}.
1^{12,19}.0^{3,6}.0^{12,17}]
-5-ヘンエイコセン

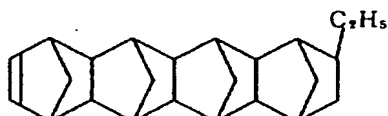
などのヘプタシクロ-5-ヘンエイコセン誘導体;



オクタシクロ
[8.8.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,18}.
1^{12,19}.0^{3,6}.0^{12,17}]
-5-ドコセン



15-メチルオクタシクロ
[8.8.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,18}.
1^{12,19}.0^{3,6}.0^{12,17}]
-5-ドコセン



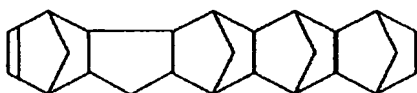
15-エチルオクタシクロ
[8.8.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,18}.
1^{12,19}.0^{3,6}.0^{12,17}]
-5-ドコセン

などのオクタシクロ [8.8.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{12,19}.0^{3,6}.0^{12,17}]

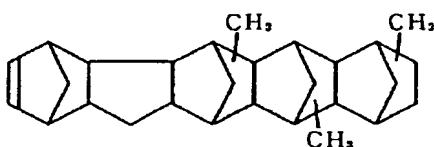
-5-ドコセン誘導体;

【0053】

【化23】



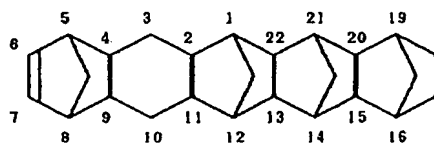
ノナシクロ [10.9.1.1^{4,7}.
1^{12,20}.1^{15,18}.0^{2,10}.
0^{3,9}.0^{12,21}.0^{14,19}]
-5-ペンタコセン



トリメチル置換ノナシクロ
[10.9.1.1^{4,7}.1^{12,20}.
1^{15,18}.0^{2,10}.0^{3,9}.
0^{12,21}.0^{14,19}]
-5-ペンタコセン

などのノナシクロ [10.9.1.1^{4,7}.1^{12,20}.1^{15,18}.0^{2,10}.0^{3,9}.0^{12,21}.0^{14,19}]

-5-ペンタコセン誘導体;



ノナシクロ [10.10.
1.1^{5,8}.1^{14,21}.1^{16,19}.
0^{2,11}.0^{4,9}.0^{12,22}.
0^{15,20}]-6-ヘキサコセン

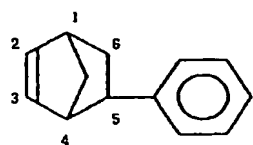
などのノナシクロ [10.10.1.1^{5,8}.1^{14,21}.1^{16,19}.0^{2,11}.0^{4,9}.0^{12,22}.0^{15,20}]

-6-ヘキサコセン誘導体;

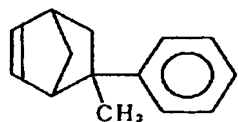
【0054】

【化24】

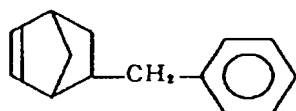
39
そしてさらには、



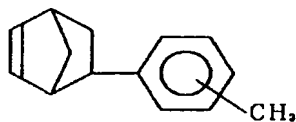
5-フェニルビシクロ [2. 2. 1]
ヘプト-2-エン



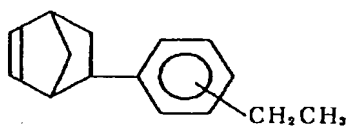
5-メチル-5-フェニルビシクロ
[2. 2. 1] ヘプト-2-エン



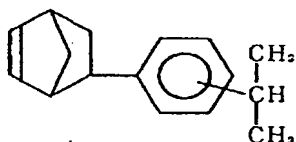
5-ベンジルビシクロ
[2. 2. 1] ヘプト-2-エン



5-トリルビシクロ
[2. 2. 1] ヘプト-2-エン



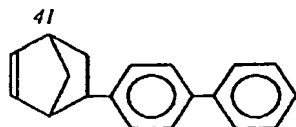
5-(エチルフェニル)-ビシクロ
[2. 2. 1] ヘプト-2-エン



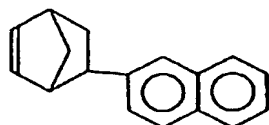
5-(イソプロピルフェニル)-
ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン

【0055】

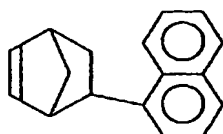
【化25】



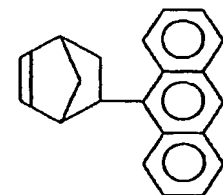
5-(ビフェニル)-ビスクロ
[2.2.1]ヘプト-2-エン



5-(β -ナフチル)-ビスクロ
[2.2.1]ヘプト-2-エン

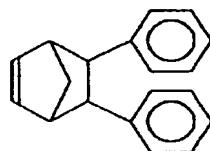


5-(α -ナフチル)-ビスクロ
[2.2.1]ヘプト-2-エン



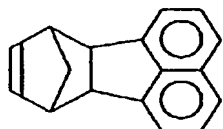
5-(アントラセニル)-ビスクロ
[2.2.1]ヘプト-2-エン

【0056】

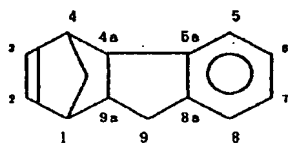


【化26】

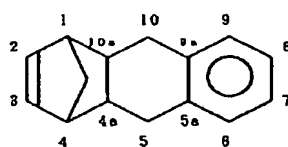
5,6-ジフェニル-ビスクロ
[2.2.1]ヘプト-2-エン



シクロペンタジエン-アセナフチレン付加物



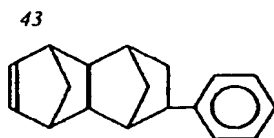
1,4-メタノ-1,4,4a,9a-
テトラヒドロフルオレン



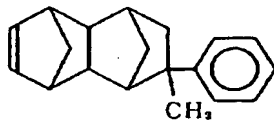
1,4-メタノ-1,4,4a,5,10,10a-
ヘキサヒドロアントラセン

【0057】

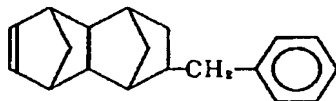
【化27】



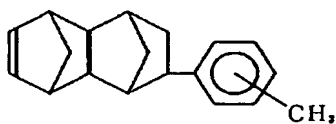
44
8-フェニル-テトラシクロ
[4.4.0.0^{3,5}.1^{7,10}]-3-
ドデセン



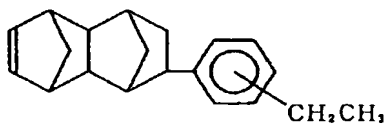
8-メチル-8-フェニル
-テトラシクロ[4.4.0.0^{3,5}.
1^{7,10}]-3-ドデセン



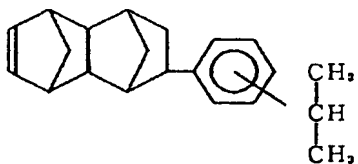
8-ベンジル-テトラシクロ
[4.4.0.0^{3,5}.1^{7,10}]-3-
ドデセン



8-トリル-テトラシクロ
[4.4.0.0^{3,5}.1^{7,10}]-3-
ドデセン



8-(エチルフェニル)-
テトラシクロ[4.4.0.0^{3,5}.
1^{7,10}]-3-ドデセン

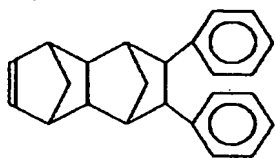


8-(イソプロピルフェニル)
-テトラシクロ[4.4.0.0^{3,5}.
1^{7,10}]-3-ドデセン

【0058】

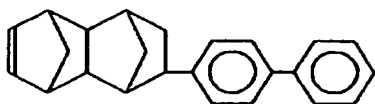
【化28】

45

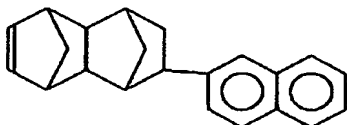


8-ジフェニル-テトラ
シクロ[4.4.0.0^{2,5}.1^{7,10}]
-3-ドデセン

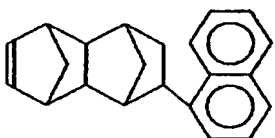
46



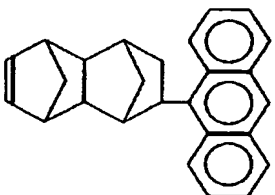
8-(ビフェニル)-テトラ
シクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]
-3-ドデセン



8-(β-ナフチル)-テトラ
シクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]
-3-ドデセン



8-(α-ナフチル)-テトラ
シクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]
-3-ドデセン

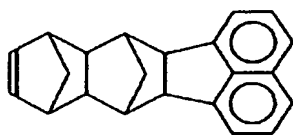


8-(アントラセニル)-
テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.
1^{7,10}]-3-ドデセン

【0059】

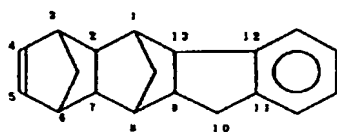
【化29】

47

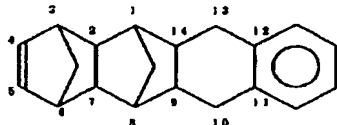


48

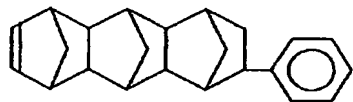
(シクロペンタジエン-
アセナフチレン付加物) に
シクロペンタジエンを
さらに付加した化合物



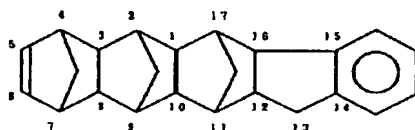
11,12-ベンゾ-ペンタシクロ
[6.5.1.1^{2,6}.0^{2,7}.0^{9,12}]-4-
ペンタデセン



11,12-ベンゾ-ペンタシクロ
[6.5.1.1^{2,6}.0^{2,7}.0^{9,12}]-4-
ヘキサデセン



11-フェニル-ヘキサシクロ
[6.6.1.1^{2,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.
.0^{9,14}]-4-ヘプタデセン



14,15-ベンゾ-ヘプタシクロ
[8.7.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{12,17}.0^{2,4}.
.0^{12,15}]-5-エイコセン。

【0060】上記のような一般式〔I〕または〔II〕で表される環状オレフィン、シクロペンタジエンと対応する構造を有するオレフィン類とを、ディールス・アルダー反応させることによって製造することができる。

【0061】これらの環状オレフィンは、単独であるいは2種以上組み合わせる用いることができる。本発明で用いられる環状オレフィン系樹脂は、上記のような式

〔I〕または〔II〕で表される環状オレフィンをを用いて、たとえば特開昭60-168708号、同61-120816号、同61-115912号、同61-115916号、同61-271308号、同61-272216号、同62-252406号および同62-252407号などの公報において本出願人が提案した方法に従い、適宜条件を選択することにより製造することができる。

【0062】 [A-1] エチレン・環状オレフィンランダム共重合体

[A-1] エチレン・環状オレフィンランダム共重合体は、エチレンから誘導される構成単位を通常は52～90モル%、好ましくは55～80モル%の量で、環状オレフィンから誘導される構成単位を通常は10～48モル%、好ましくは20～45モル%の量で含有してい

る。なおエチレン組成および環状オレフィン組成は、¹³C-NMRによって測定される。

【0063】この [A-1] エチレン・環状オレフィンランダム共重合体では、上記のようなエチレンから誘導される構成単位と環状オレフィンから誘導される構成単位とが、ランダムに配列して結合し、実質的に線状構造を有している。この共重合体を実質的に線状であって、実質的にゲル状架橋構造を有していないことは、この共重合体が有機溶媒に溶解した際に、この溶液に不溶分が含まれていないことにより確認することができる。たとえば後述するようにして極限粘度 [η] を測定する際に、この共重合体が135℃のデカリンに完全に溶解することにより確認することができる。

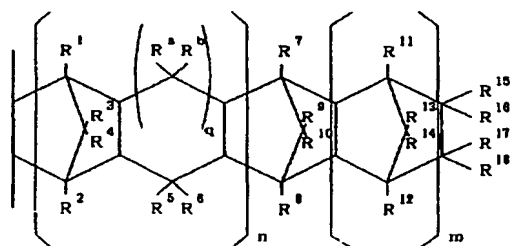
【0064】本発明で用いられる [A-1] エチレン・環状オレフィンランダム共重合体において、上記式〔I〕または〔II〕で表される環状オレフィンの少なくとも一部は、下記式〔III〕または〔IV〕で示される繰り返し単位を構成していると考えられる。

【0065】

【化30】

49

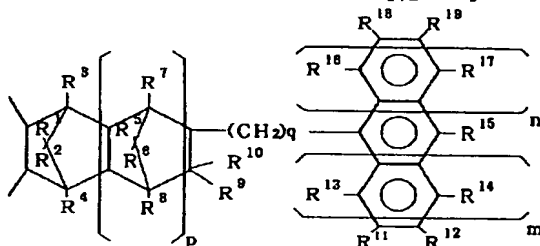
50



... [III]

【0066】式 [III] において、 n 、 m 、 q 、 $R^1 \sim R^{18}$ ならびに R^a 、 R^b は式 [I] と同じ意味である。*【0067】

*【化31】



... [IV]

【0068】式 [IV] において、 n 、 m 、 p 、 q および $R^1 \sim R^{19}$ は式 [II] と同じ意味である。また本発明で用いられる [A-1] エチレン・環状オレフィンランダム共重合体は、本発明の目的を損なわない範囲で必要に応じて他の共重合可能なモノマーから誘導される構成単位を有していてもよい。

【0069】このような他のモノマーとしては、上記のようなエチレンまたは環状オレフィン以外のオレフィンを挙げることができ、具体的には、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセンおよび1-エイコセンなどの炭素数3~20の α -オレフィン、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、3,4-ジメチルシクロペンテン、3-メチルシクロヘキセン、2-(2-メチルブチル)-1-シクロヘキセンおよびシクロオクテン、3a,5,6,7a-テトラヒドロ-4,7-メタノ-1H-インデンなどのシクロオレフィン、2-ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、5-エチル-2-ノルボルネン、5-イソプロピル-2-ノルボルネン、5-n-ブチル-2-ノルボルネン、5-イソブチル-2-ノルボルネン、5,6-ジメチル-2-ノルボルネン、5-クロロ-2-ノルボルネンおよび5-フルオロ-2-ノルボルネンなどのノルボルネン類、1,4-ヘキサジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、1,7-オクタジエン、ジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネンおよび5-ビニル-2-ノルボルネンなどの非共役ジエン類を挙げることができる。

【0070】これらの他のモノマーは、単独であるいは

組み合わせて用いることができる。[A-1] エチレン・環状オレフィンランダム共重合体において、上記のような他のモノマーから誘導される構成単位は、通常は20モル%以下、好ましくは10モル%以下の量で含有されていてもよい。

【0071】本発明で用いられる [A-1] エチレン・環状オレフィンランダム共重合体は、エチレンと式 [I] または [II] で表される環状オレフィンとを用いて上記公報に開示された製造方法により製造することができる。これらのうちでも、この共重合を炭化水素溶媒中で行ない、触媒として該炭化水素溶媒に可溶性のパナジウム化合物および有機アルミニウム化合物から形成される触媒を用いて [A-1] エチレン・環状オレフィンランダム共重合体を製造することが好ましい。

【0072】また、この共重合反応では固体状IVB族メタロセン系触媒を用いることもできる。ここで固体状IVB族メタロセン系触媒とは、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む遷移金属化合物と、有機アルミニウムオキシ化合物と、必要により配合される有機アルミニウム化合物とからなる触媒である。ここでVI族の遷移金属としては、ジルコニウム、チタンまたはハフニウムであり、これらの遷移金属は少なくとも1個のシクロペンタジエニル骨格を含む配位子を有している。ここで、シクロペンタジエニル骨格を含む配位子の例としてはアルキル基が置換していてもよいシクロペンタジエニル基またはインデニル基、テトラヒドロインデニル基、フロオレニル基を挙げることができる。これらの基は、アルキレン基など他の基を介して結合していてもよい。また、シクロペンタジエニル骨格を含む配位子以外の配位子は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基等である。

【0073】さらに有機アルミニウムオキシ化合物およ

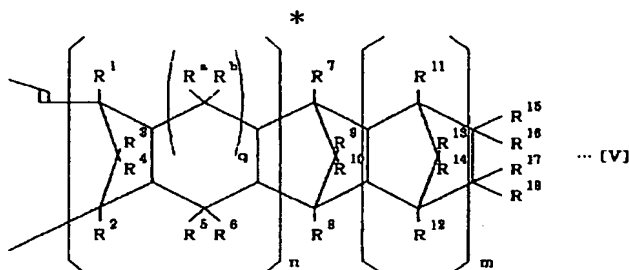
び有機アルミニウム化合物は、通常オレフィン系樹脂の製造に使用されるものを用いることができる。このような固体状IVB族メタロセン系触媒については、例えば特開昭61-221206号、同64-106号および特開平2-173112号公報等に記載されている。

【0074】【A-2】環状オレフィンの開環重合体または共重合体

*環状オレフィンの開環重合体または開環共重合体において、上記式【I】または【II】で表される環状オレフィンの少なくとも一部は、下記式【V】または【VI】で表される繰り返し単位を構成していると考えられる。

【0075】

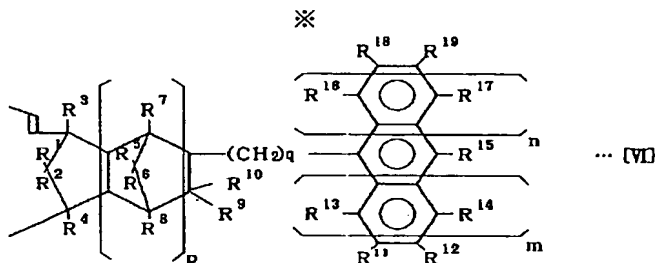
【化32】



【0076】式【V】において、n、m、qおよびR¹ ~ R¹⁸ならびにR^a およびR^b は式【I】と同じ意味である。

※【0077】

【化33】



【0078】式【VI】において、n、m、p、qおよびR¹ ~ R¹⁹は式【II】と同じ意味である。

【0079】このような開環重合体または開環共重合体は、前記公報に開示された製造方法により製造することができ、例えば、上記式【I】で表される環状オレフィンを開環重合触媒の存在下に、重合または共重合させることにより製造することができる。

【0080】このような開環重合触媒としては、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、インジウムまたは白金などから選ばれる金属のハロゲン化物、硝酸塩またはアセチルアセトン化合物と、還元剤とからなる触媒、あるいは、チタン、パラジウム、ジルコニウムまたはモリブデンなどから選ばれる金属のハロゲン化物またはアセチルアセトン化合物と、有機アルミニウム化合物★40

★物とからなる触媒を用いることができる。

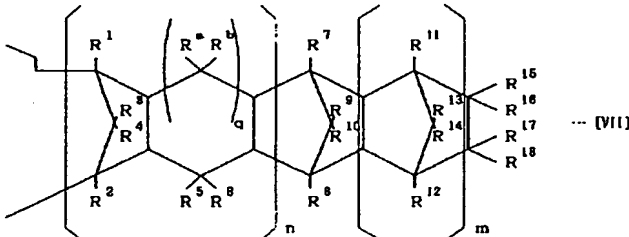
【0081】【A-3】開環重合体または共重合体の水素化物

30 本発明で用いられる【A-3】開環重合体または共重合体の水素化物は、上記のようにして得られる開環重合体または共重合体【A-2】を、従来公知の水素添加触媒の存在下に水素化して得られる。

【0082】この【A-3】開環重合体または共重合体の水素化物において、式【I】または【II】で表される環状オレフィンのうち少なくとも一部は、下記式【VII】または【VIII】で表される繰り返し単位を有していると考えられる。

【0083】

【化34】

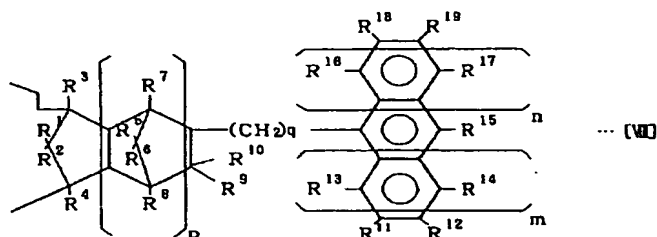


【0084】式【VII】において、n、m、qおよびR¹ ~ R¹⁸ならびにR^a およびR^b は式【I】と同じ意味

である。

50 【0085】

【化35】



【0086】式 [VII] において、 n 、 m 、 p 、 q 、 $R^1 \sim R^{19}$ は式 [I] と同じ意味である。

【A-4】グラフト変性物

環状オレフィン系樹脂のグラフト変性物は、上記の [A-1] エチレン・環状オレフィンランダム共重合体、[A-2] 環状オレフィンの開環重合体または共重合体、または [A-3] 開環重合体または共重合体の水素化物のグラフト変性物である。

【0087】ここで変性剤としては、無水マレイン酸などの不飽和カルボン酸、これらの酸無水物または不飽和カルボン酸のアルキルエステル等の誘導体などを挙げることができる。

【0088】本発明で用いられる環状オレフィン系樹脂のグラフト変性物における変性率は、通常 10 モル% 以下である。このような環状オレフィン系樹脂のグラフト変性物は、所望の変性率になるように環状オレフィン系樹脂に変性剤を配合してグラフト重合させ製造することもできるし、予め高変性率の変性物を調製し、次いでこの変性物と未変性の環状オレフィン系樹脂とを混合することにより製造することもできる。

【0089】本発明では、環状オレフィン系樹脂 [A] として、上記のような [A-1]、[A-2]、[A-3] および [A-4] のいずれをも用いることができ、またこれらを組み合わせて用いることもできる。

【0090】このような環状オレフィン系樹脂 [A] のうち、エチレン・環状オレフィンランダム共重合体 [A-1] が好ましく、エチレンと式 [I] で示されるオレフィンとのランダム共重合体がより好ましい。さらにこの環状オレフィンを示す式 [I] において、 n は 0 であり、 m は 0、1 または 2 であることが好ましく、特にこの式 [I] で示される環状オレフィンがテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセンであることが好ましい。

【0091】このようなエチレン・環状オレフィンランダム共重合体 [A-1] を含む環状オレフィン系樹脂組成物からは、特に水蒸気バリア性（防湿性）に優れた容器を形成することができる。

【0092】【B】紫外線吸収剤

本発明の環状オレフィン系樹脂組成物は、上記のような

【A】環状オレフィン系樹脂と、下記のような【B】紫外線吸収剤と【C】ヒンダードアミン系安定剤とを特定量

10 で含有している。

【0093】本発明で用いられる【B】紫外線吸収剤としては、下記のような化合物が挙げられる。2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4- n -オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4- n -オクトキシベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノンなどのヒドロキシベンゾフェノン類、2-(2'-ヒドロキシ-3'- α -ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ- α -ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ- α -ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'- α -オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ- α -アミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ- α -ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3',5'-ビス(α , α -ジメチルベンジル)]ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3'-(3'',4'',5'',6''-テトラヒドロフラクトイド-メチル)-5'-メチルフェニル]-ベンゾトリアゾール、2,2-メチレンビス[4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール]などのベンゾトリアゾール類、メチル-3-[3- α -ブチル-5-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシフェニル]プロピオネートとポリエチレングリコール（分子量約 300）との縮合物、フェニルサリシレート、 p - α -ブチルフェニルサリシレート、2,4-ジ- α -ブチルフェニル-3,5-ジ- α -ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、ヘキサデシル-3,5-ジ- α -ブチル-4-ヒドロキシベンゾエートなどのベンゾエート類、2,2'-チオビス(4- α -オクチルフェノール) N i 塩、[2,2'-チオビス(4- α -オクチルフェノール)]- n -ブチルアミン N i 塩、(3,5-ジ- α -ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ホスホン酸モノエチルエステル N i 塩、(3,5-ジ- α -ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ホスホン酸モノオクチルエステル N i 塩、ジブチルジチオカルバメート N i 塩などのニッケル化合物類、 α -シアノ- β -メチル- β -(p -メトキシフェニル)アクリル酸メチル、 α -シアノ- β , β -ジフェニルアクリル酸メチルなどの置換アクリロニトリ

ル類、N-2-エチルフェニル-N'-2-エトキシ-5-tert-フェニルシュウ酸ジアミド、N-2-エチルフェニル-N'-2-エトキシフェニルシュウ酸アミドなどのシュウ酸ジアニド類などが挙げられる。

【0094】これらのうちでも、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾールが好ましく用いられる。

【0095】これらは、2種以上組合わせて用いることもできる。

【C】ヒンダードアミン系安定剤

本発明で用いられる【C】ヒンダードアミン系安定剤としては、下記のような化合物が挙げられる。

【0096】ビス(2,2',6,6'-テトラメチル-4-ビペリジル)セバケート、コハク酸ジメチル-1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルビペリジン重縮合物、ポリ[[6-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)イミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル][(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)イミノ]ヘキサメチレン

[(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)イミノ]、テトラキス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)-1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート、2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジルベンゾエート、ビス-(1,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジル)-2-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-n-ブチルマロネート、ビス-(N-メチル-2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)セバケート、1,1'-(1,2-エタンジイル)ビス(3,3,5,5-テトラメチルビペラジノン)、(ミックス2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル/トリデシル)-1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート、(ミックス1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジル/トリデシル)-1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート、ミックス{2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル/ β , β , β' , β' -テトラメチル-3,9-[2,4,8,10-テトラオキサスピロ(5,5)ウンデカン]ジエチル}-1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート、ミックス{1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジル/ β , β , β' , β' -テトラメチル-3,9-[2,4,8,10-テトラオキサスピロ(5,5)ウンデカン]ジエチル}-1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート、N,N'-ビス(3-アミノプロピル)エチレンジアミン-2,4-ビス[N-ブチル-N-(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジル)アミノ]-6-クロロ-1,3,5-トリアジン縮合物、ポリ[6-N-モルホル-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル][(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)イミノ]ヘキサメチレン[(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)イミド]、N,N'-ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)ヘキサメチレンジアミンと1,2-ジプロモエタンとの縮合物、[N-(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)-2-メチル-2-(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)イミノ]プロピオンアミドなど

が挙げられる。

【0097】これらのうちでも、ビス(2,2',6,6'-テトラメチル-4-ビペリジル)セバケート、コハク酸ジメチル-1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルビペリジン重縮合物、ポリ[6-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)イミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル][(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)イミノ]ヘキサメチレン[(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)イミノ]、テトラキス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)-1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート、ビス-(1,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジル)-2-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-n-ブチルマロネート、1,1'-(1,2-エタンジイル)ビス(3,3,5,5-テトラメチルビペラジノン)、(ミックス2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル/トリデシル)-1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート、(ミックス1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジル/トリデシル)-1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート、ミックス{2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル/ β , β , β' , β' -テトラメチル-3,9-[2,4,8,10-テトラオキサスピロ(5,5)ウンデカン]ジエチル}-1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート、ミックス{1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジル/ β , β , β' , β' -テトラメチル-3,9-[2,4,8,10-テトラオキサスピロ(5,5)ウンデカン]ジエチル}-1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート、N,N'-ビス(3-アミノプロピル)エチレンジアミン-2,4-ビス[N-ブチル-N-(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジル)アミノ]-6-クロロ-1,3,5-トリアジン縮合物、ポリ[6-N-モルホル-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル][(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)イミノ]ヘキサメチレン[(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)イミノ]、N,N'-ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)ヘキサメチレンジアミンと1,2-ジプロモエタンとの縮合物、[N-(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)-2-メチル-2-(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)イミノ]プロピオンアミドが好ましく、特にビス(2,2',6,6'-テトラメチル-4-ビペリジル)セバケートが好ましく用いられる。

【0098】これらは、2種以上組合わせて用いることもできる。本発明に係る容器を形成する環状オレフィン系樹脂組成物は、上記のような【A】環状オレフィン系樹脂と【B】紫外線吸収剤と【C】ヒンダードアミン系安定剤とからなり、【A】環状オレフィン系樹脂100重量部に対して【B】紫外線吸収剤を、0.01~2.0重量部好ましくは0.05~1.0重量部の量で含有しており、【C】ヒンダードアミン系安定剤を、0.01~2.0重量部好ましくは0.05~1.0重量部の量で含有している。

【0099】なおこの【B】紫外線吸収剤と【C】ヒンダードアミン系安定剤とは、適宜の割合で含有されてい

てよいが、通常[B]:[C] (重量比) が1:99~99:1あることが望ましい。

【0100】上記のような量で[B]紫外線吸収剤と[C]ヒンダードアミン系安定剤とを含む環状オレフィン系樹脂組成物の成形体(容器)は、特に紫外線遮蔽効果および耐候性に優れ、長期間太陽光などに晒される場合にも成形体の強度低下および着色(変色)などを有効的に防止することができる。

【0101】他の成分

本発明では、環状オレフィン系樹脂組成物は、上記のような成分[A]、[B]および[C]とともにさらに必要に応じて他の成分を含有していてもよい。他の成分としては、具体的にたとえば、本発明に係る容器の靱性、耐衝撃性を改良するためにゴム状弾性体を含有させてもよく、弾性率0.1~20000kg/cm² 好ましくは10~15000kg/cm² さらに好ましくは10~10000kg/cm² であるゴム状弾性体を用いることが望ましい。なおこの弾性率は、ASTMTYPE-IVに準拠した形状の試験片を、厚さ2mm、チャック間64mm、引張り速度50mm/分の条件で測定される。

【0102】本発明で用いられるゴム状弾性体は、ガラス転移温度(T_g)が通常0℃以下好ましくは-10℃以下さらに好ましくは-20℃以下であることが望ましく、またX線回折法によって測定される結晶化度が、30%以下好ましくは20%以下であることが望ましく、通常低結晶性または非晶性であり、非晶性であることが望ましい。

【0103】またゴム状弾性体は、135℃、デカリン中で測定される極限粘度[η]が、通常、0.01~1.0dl/g 好ましくは0.08~7dl/g であることが望ましい。

【0104】このようなゴム状弾性体としては、具体的にたとえば、エチレン・α-オレフィン共重合体ゴム、プロピレン・α-オレフィン共重合体ゴムなどのα-オレフィン共重合体ゴムが挙げられる。このようなゴムは、2種以上組合せて用いてもよい。

【0105】このエチレン・α-オレフィン共重合体ゴムを構成するα-オレフィンとしては、炭素数3~20のα-オレフィンが挙げられ、具体的に、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンおよびこれらの組合せが挙げられる。これらのうち、炭素数3~10のα-オレフィンが好ましく、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセンなどが好ましい。

【0106】このようなエチレン・α-オレフィン共重合体ゴムにおいては、エチレンα-オレフィンとのモル比(エチレン/α-オレフィン)は、α-オレフィンの種類によっても異なるが、通常1/99~99/1 好ましくは30/70~95/5であることが望ましい。

【0107】またプロピレン・α-オレフィン共重合体ゴムを構成するα-オレフィンとしては、炭素数4~20のα-オレフィンが挙げられ、具体的には上記の例示のうちプロピレンを除くα-オレフィンが挙げられる。

【0108】これらのうち、炭素数4~10のα-オレフィンが好ましく、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセンなどが好ましい。

【0109】このようなプロピレン・α-オレフィン共重合体ゴムにおいては、プロピレンとα-オレフィンとのモル比(プロピレン/α-オレフィン)は、α-オレフィンの種類によっても異なるが、30/70~95/5であることが好ましい。

【0110】上記のようなα-オレフィン共重合体ゴムは、該α-オレフィン共重合体ゴムの特性を損なわない範囲内で、上記α-オレフィンと共重合可能なジエン化合物などから誘導される構成単位を含有していてもよい。

【0111】このようなジエン化合物としては、具体的に、1,4-ヘキサジエン、1,6-オクタジエン、2-メチル-1,5-ヘキサジエン、6-メチル-1,5-ヘプタジエン、7-メチル-1,6-オクタジエンなどの鎖状非共役ジエン、シクロヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、メチルテトラヒドロインデン、5-ビニルノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、6-クロロメチル-5-イソプロピニル-2-ノルボルネンなどの環状非共役ジエン、2,3-ジイソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-エチリデン-3-イソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-プロピニル-2,2-ノルボルナジエンなどのジエン化合物が挙げられる。これらは2種以上の組合せであってもよい。

【0112】本発明で用いられるα-オレフィン共重合体ゴムは、このようなジエンから誘導される構成単位を、通常1~20モル%好ましくは2~15モル%の量で含有していてもよい。

【0113】本発明では、ゴム状弾性体として上記のうちでも、エチレン含有量30~95モル%、結晶化度10%以下のエチレン・プロピレン共重合体ゴムまたはエチレン・α-オレフィン共重合体ゴムが好ましく用いられる。

【0114】本発明では、上記のα-オレフィン共重合体ゴムとともに必要に応じて他のゴム状弾性体たとえばSBS、SIS、SEBS、SEPSなどのスチレン系ブロック共重合体、ポリイソブレン、ポリブタジエン、フッ素ゴム、シリコンゴム、SBR、ニトリルゴムなど

を用いることもできる。

【0115】さらに環状オレフィン系樹脂組成物は、本発明の目的を損なわない範囲で他の任意成分たとえば、添加剤、酸化防止剤、架橋剤、架橋助剤、耐熱安定剤、帯電防止剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、滑剤、染料、顔料、鉱物油系軟化剤、石油樹脂、ワックス、充填材などを含有していてもよい。

【0116】このような任意成分としては、より具体的にたとえば、テトラキス〔メチレン-3-(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕メタン、 β -(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸アルキルエステル、2,2'-オギザミドビス〔エチル-3-(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕などのフェノール系酸化防止剤、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、1,2-ヒドロキシステアリン酸カルシウムなどの脂肪酸金属塩、グリセリンモノステアレート、グリセリンジステアレート、ペンタエリスリトールモノステアレート、ペンタエリスリトールジステアレート、ペンタエリスリトールトリステアレートなどの多価アルコール脂肪酸エステルなどが挙げられる。

【0117】これらは2種以上組み合わせ用いてもよく、たとえばテトラキス〔メチレン-3-(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕メタンとステアリン酸亜鉛またはステアリン酸カルシウムとを組合わせて用いることができる。

【0118】無機および有機充填材としては、シリカ、ケイ藻土、アルミナ、酸化チタン、酸化マグネシウム、軽石粉、軽石パルーン、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、ドロマイト、硫酸カルシウム、チタン酸カリウム、硫酸バリウム、亜硫酸カリウム、タルク、クレー、マイカ、アスベスト、ガラスフレーク、ガラスビーズ、ケイ酸カルシウム、モンモリロナイト、ベントナイト、グラファイト、アルミニウム粉、硫化モリブデンなどが挙げられる。

【0119】また任意成分としては、本発明の目的を損なわない範囲の量の高分子材料たとえばポリアミド、ポリエステルなどを挙げることができる。環状オレフィン系樹脂組成物は、上記のような各成分から従来公知の樹脂組成物を調製する方法により調製される。具体的にはたとえば、環状オレフィン系樹脂〔A〕と、成分〔B〕と、さらに必要に応じて他の成分とを押出機、ニーダー、ロールなどで機械的にブレンドする方法、これら各成分を適当な良溶媒に溶解し、またはそれぞれ別々に溶解した後混合した後、溶媒を除去する方法、これらを組合せた方法により調製される。

【0120】上記のような溶媒としては、たとえばヘキサン、ヘプタン、デカン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素などが用いられる。

【0121】容器

本発明に係る容器は、上記のような環状オレフィン系樹脂組成物から形成され、環状オレフィン系樹脂組成物を種々の成形法により所定形状に賦形することにより得られる。

【0122】環状オレフィン系樹脂組成物から所定形状の容器を得るには、具体的にたとえば、ダイレクトブロー法、インジェクションブロー法、射出成形法、一旦チューブ類に押出成形した後所定形状に成形する方法、シート状に成形した後所定形状に真空または圧空成形する方法などが挙げられる。

【0123】本発明に係る環状オレフィン樹脂製容器は、このようにして種々の用途の容器として形成されるが、具体的にたとえば、錠剤ビン、目薬瓶、バイアル瓶、プレフィルドシリンジなどの注射筒、プリスターパック、輸液ボトル、廃血液タンクなどの医療用容器、化粧水用容器、乳液用容器、香水用容器などの化粧品用容器、絵の具、ポスターカラーなどの容器、培養瓶、シャーレ、ビーカー、メスシリンダー、分析セルなどの理化学容器、ペン軸などのチューブ状容器、シリコンウエハケースなどの電子材料用ケース、清涼飲料水、醤油、ケチャップ、プリンなどを収容する食品用ボトルまたはカップなどとして好ましく用いられる。

【0124】

【発明の効果】本発明に係る環状オレフィン樹脂製容器は、透明性、耐熱性、剛性に優れるとともに、防湿性（水蒸気バリア性）、紫外線遮蔽性、耐候（光）性にも優れている。

【0125】したがって本発明に係る環状オレフィン樹脂製容器は、長期間に亘り各種用途の容器として使用した場合にも、容器が変色（着色）したり、透明性、強度が低下したりすることがないとともに、空気中の水分、紫外線などによる内容物の変質を防止することができる。

【0126】

【実施例】次に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例により限定されるものではない。

【0127】以下の実施例では、通常容器を製造する場合に採用される射出成形法によって下記のような環状オレフィン系樹脂組成物から試験片を形成し、この試験片について種々の物性を測定した。

【0128】〔評価方法〕

(i) 軟化温度 (TMA)

デュボン社製 Thermal Mechanical Analyzerを用いて、厚さ1mmのシートの熱変形挙動により測定した。シート上に石英製針を載せて荷重4.9gをかけ、速度5℃/分で昇温させ、針がシートに0.635mm侵入した温度をTMAとした。

(ii) ガラス転移温度 (T_g)

SEIKO電子工業(株)製DSC-20を用いて、昇温速度10℃/分で測定した。

(iii) 曲げ試験

ASTM D790に準拠して測定した。

【0129】厚さ1/8インチの射出試験片を用いて、クロスヘッドスピード20mm/分、23℃にて試験を行って、曲げ弾性率および曲げ強度を測定した。

(iv) 色差(ΔE)

JIS Z8730 1968 に準拠して測定した。

【0130】

【実施例1】成分[A]として下記に示す環状オレフィン樹脂[A-1] 100重量部と、成分[B]として2-(2'-ヒドロキシ-3'-*tert*-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール0.1重量部と、成分[C]としてビス(2,2',6,6'-テトラメチル-4-ピペリジン)セバケート0.1重量部とを、二軸押出機(44mmφ)に装入して、230℃で溶融混練してペレットを得た。

【0131】得られたペレットから、射出成形機(IS-55EPN、東芝機械(株)製)により127mm×12.7mm×2mmの試験片を作成した。

環状オレフィン樹脂[A-1]

エチレンとテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン(以下TCD-3と略記する)とのランダム共重合体；

エチレン含量=75モル%、

MFR(260℃、2160g)=39g/10分、

極限粘度[η](135℃デカリン中)=0.60dl/g、

軟化温度(TMA)=90℃、ガラス転移温度(T_g)=80℃。

【0132】この試験片をサンシャインウェザロメータ内にセットし、ブラックパネル温度63℃、光照射時間102分、ウォーターシャワー18分の条件で耐候試験を行った。

【0133】耐候試験後の試験片について測定した色差と曲げ強度とを表1に示す。

【0134】

【実施例2】実施例1において、成分[B]を2-ヒドロキシ-4-*n*-オクトキシベンゾフェノンに代えた以外は実施例1と同様にして試験片を作成して耐候試験を行った。結果を表1に示す。

【0135】

【比較例1】実施例1において、成分[B]と[C]を用いなかった以外は実施例1と同様にして試験片を作成して耐候試験を行った。結果を表1に示す。

【0136】

【比較例2】実施例1において、2-(2'-ヒドロキシ-3'-*tert*-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール(成分[B])の量を0.2重量部に変え、成分[C]を用いなかった以外は実施例1と同様にして試験片を作成して耐候試験を行った。結果を表1に示す。

【0137】

【比較例3】実施例1において、成分[B]を用いず、ビス(2,2',6,6'-テトラメチル-4-ピペリジン)セバケート(成分[C])の量を0.2重量部に変えた以外は実施例1と同様にして試験片を作成して耐候試験を行った。結果を表1に示す。

【0138】

【表1】

表 1

| 添加量* | [B] 紫外線吸収剤 (重量部) | | [C] 成分 (重量部) | 耐候試験 | | | | | | | | |
|-------|------------------------|-------|-----------------|-------------------|---------|---------|---------|----------------------------------|--------|---------|---------|---------|
| | | | | 色差 (ΔE) | | | | 曲げ強度 (kg/cm^2) | | | | |
| | [B-1] | [B-2] | | 500 hr | 1000 hr | 1500 hr | 2000 hr | 0 hr | 500 hr | 1000 hr | 1500 hr | 2000 hr |
| 実施例 1 | 0.1 | — | 0.1 | 2.1 | 2.3 | 2.5 | 2.5 | 950 | 950 | 950 | 820 | 820 |
| 実施例 2 | — | 0.1 | 0.1 | 1.7 | 1.7 | 1.8 | 2.0 | 950 | 950 | 950 | 900 | 900 |
| 比較例 1 | — | — | — | 2.5 | 3.0 | 4.1 | 14.0 | 950 | 950 | 950 | 650 | 600 |
| 比較例 2 | 0.2 | — | — | 2.1 | 2.5 | 2.8 | 4.5 | 950 | 950 | 950 | 700 | 690 |
| 比較例 3 | — | — | 0.2 | 2.2 | 2.4 | 3.0 | 4.8 | 950 | 950 | 950 | 720 | 680 |

表中 * … エチレン・TCD-3共重合体[A-1] : 100重量部に対する量

[B-1] … 2-(2'-ヒドロキシ-3'-トプチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール

[B-2] … 2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン

[C] … ビス(2,2',6,6'-テトラメチル-4-ピペリジン)セバケート

【0139】

【実施例3】実施例1において、成分[A]として環状オレフィン樹脂[A-1]に代えて下記の環状オレフィン[A-2]を用いた以外は、実施例1と同様にして試験片を作成し、耐候試験を行った。

【0140】結果を表2に示す。

環状オレフィン樹脂[A-2]

エチレン/TCD-3ランダム共重合体；

エチレン含量=65モル%、

MFR (260℃、2160g) = 15g/10分、

軟化温度 (TMA) = 115℃、ガラス転移温度 (Tg) = 100℃。

【0141】

【実施例4】実施例3において、成分[B]を2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノンに代えた以外は実施例3と同様にして試験片を作成して耐候試験を行った。結果を表2に示す。

【0142】

【比較例4】実施例3において、成分[B]と[C]を用いなかった以外は実施例3と同様にして試験片を作成して耐候試験を行った。結果を表2に示す。

【0143】

【比較例5】実施例3において、2-(2'-ヒドロキシ-3'-トプチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール (成分[B]) の量を0.2重量部に変え、成分[C]を用いなかった以外は実施例3と同様にして試験片を作成して耐候試験を行った。結果を表2に示す。

【0144】

【比較例6】実施例3において、成分[B]を用いず、ビス(2,2',6,6'-テトラメチル-4-ピペリジン)セバケート (成分[C]) の量を0.2重量部に変えた以外は実施例3と同様にして試験片を作成して耐候試験を行った。結果を表2に示す。

【0145】

【表2】

表 2

| 添加量* | [B] 紫外線吸収剤 (重量部) | | [C] 成分 (重量部) | 耐候試験 | | | | | | | | |
|------|------------------------|-------|-----------------|---------|---------|---------|---------|----------------------------|--------|---------|---------|---------|
| | | | | 色差 (ΔE) | | | | 曲げ強度 (kg/cm ²) | | | | |
| | [B-1] | [B-2] | | 500 hr | 1000 hr | 1500 hr | 2000 hr | 0 hr | 500 hr | 1000 hr | 1500 hr | 2000 hr |
| 実施例3 | 0.1 | — | 0.1 | 2.5 | 2.7 | 2.8 | 14.0 | 1100 | 1100 | 1100 | 910 | 900 |
| 実施例4 | — | 0.1 | 0.1 | 1.7 | 2.0 | 2.2 | 5.2 | 1100 | 1100 | 1100 | 1000 | 1000 |
| 比較例4 | — | — | — | 4.2 | 5.0 | 14.0 | — | 1100 | 1100 | 1100 | 750 | 510 |
| 比較例5 | 0.2 | — | — | 2.6 | 3.2 | 8.5 | — | 1100 | 1100 | 1100 | 810 | 780 |
| 比較例6 | — | — | 0.2 | 2.8 | 3.5 | 9.2 | — | 1100 | 1100 | 1100 | 820 | 790 |

表中 * … エチレン・TCD-3共重合体[A-2] : 100重量部に対する量

[B-1] … 2-(2'-ヒドロキシ-3'-1-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール

[B-2] … 2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン

[C] … ビス(2,2',6,6'-テトラメチル-4-ピペリジン)セバケート

【0146】

【実施例5～13】成分[A]として前記の環状オレフィン樹脂[A-1]100重量部と、表1に示す量の成分[B]と[C]とを、230℃に設定した二軸押出機(44mmφ)に装入して、熔融混練してペレットを得た。

【0147】得られたペレットから、射出成形機(IS-55EPN、東芝機械(株)製)により130mm×30120mm×2mm tの角板を成形した。この角板について、紫外-可視分光光度計により、350nmと40

0nmにおける紫外線透過率を測定した。結果を表3に示す。

【0148】

【比較例7】実施例5において、成分[B]と[C]とを用いなかった以外は実施例5と同様にして角板を成形した。

【0149】結果を表3に示す。

【0150】

【表3】

表 3

| | 実施例5 | 実施例6 | 実施例7 | 実施例8 | 実施例9 | 実施例10 | 実施例11 | 実施例12 | 実施例13 | 比較例7 |
|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| 〔B〕紫外線吸収剤種類 | [B-2] | [B-2] | [B-2] | [B-3] | [B-3] | [B-3] | [B-1] | [B-1] | [B-1] | — |
| 添加量(重量部) | 0.05 | 0.1 | 0.5 | 0.05 | 0.1 | 0.5 | 0.05 | 0.1 | 0.5 | — |
| 〔C〕ヒザートン系安定剤 | 0.05 | 0.1 | 0.05 | 0.05 | 0.1 | 0.5 | 0.05 | 0.1 | 0.5 | — |
| 紫外線透過率350nm (%) | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 64 |
| 400nm | 67 | 67 | 58 | 68 | 64 | 54 | 44 | 10 | 0 | 84 |

表中〔B〕、〔C〕の添加量は、エチレン・TCD-3共重合体〔A-1〕：100重量部に対する量(重量部)

〔B-1〕… 2-(2'-ヒドロキシ-3'-t-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール

〔B-2〕… 2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン

〔B-3〕… 2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール

〔C〕… ビス(2,2',6,6'-テトラメチル-4-ピペリジン)セバケート

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

C08L 51/06

識別記号

L L D

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.